

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

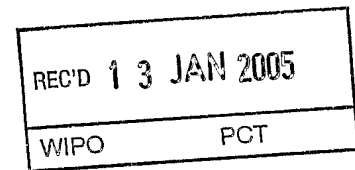
- 21.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 6月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-182102
[ST. 10/C]: [JP 2004-182102]



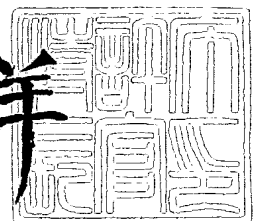
出 願 人
Applicant(s): 住友化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



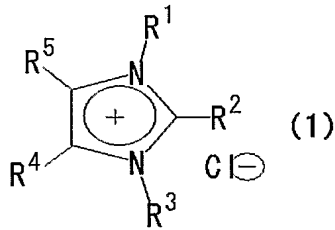
【書類名】 特許願
【整理番号】 S10356JP01
【提出日】 平成16年 6月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D233/58
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社
 内
 【氏名】 萩谷 弘寿
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010238
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1)

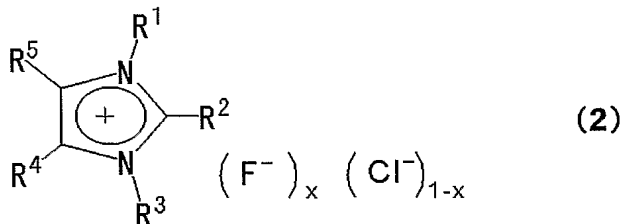
【化 1】



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す。)

で示されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化カリウムとをメタノール中で作用させることを特徴とする式 (2)

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は上記と同じ意味を表す。また、 $0 < x \leq 1$ である。)

で示されるフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩は、フッ素化剤や電解質原料として重要な化合物である。かかるアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの合成方法としては、例えばアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化水素とを反応させる方法（例えば、非特許文献1参照。）あるいはアルキル置換イミダゾリウム炭酸塩とフッ化アンモニウムとを反応させる方法（例えば、特許文献1参照。）などが知られている。しかしながら、前者の方法では腐食性および毒性の高いフッ化水素を用いており、また、後者の方法では原料として入手性の観点で問題のあるイミダゾリウムメチル炭酸塩を用いており、工業的な方法としては更なる改善が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】 特開 2003-335734 号公報

【非特許文献1】 J. Fluorine. Chem., 99, 1 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

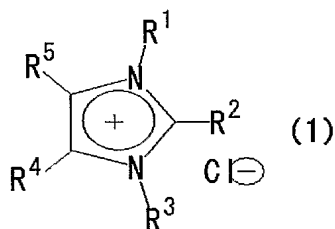
このような状況の下、本発明者は、さらに工業的に有利なアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法を開発すべく鋭意検討したところ、アルキル置換イミダゾリウムクロライドにメタノール中でフッ化カリウムを作用させることにより、容易にアルキル置換イミダゾリウムフルオライドを製造できることを見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、式（1）

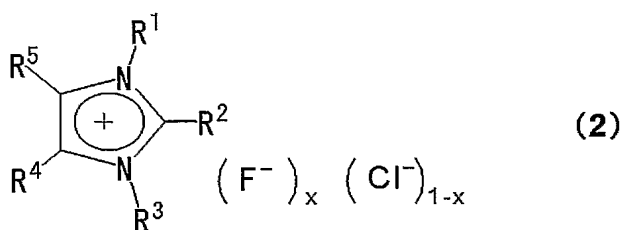
【化1】



（式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す。）

で示されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化カリウムとをメタノール中で作用させることを特徴とする式（2）

【化2】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は上記と同じ意味を表す。また、 $0 < x \leq 1$

である。)

で示されるフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、腐食性、毒性の高いフッ化水素を用いることなく、入手性の高いアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化カリウムから容易に、フッ素化剤や電解質原料等として重要なフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩を製造することができる点において、工業的に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

式(1)で示されるアルキル置換イミダゾリウムクロライド(以下、アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)と略記する。)において、式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表わし、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表わす。

【0009】

ここでアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、2,2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1~20のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の炭素数1~20の置換されていてもよいアルコキシ基；例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基などの炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基；例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6~20の置換されていてもよいアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアラールキルオキシ基；例えばフッ素原子；例えばアセチル基、エチルカルボニル基等の炭素数2~20の置換されていてもよいアルキルカルボニル基；例えばベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアリールカルボニル基；例えばベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基等の炭素数8~20の置換されていてもよいアラールキルカルボニル基；例えばカルボキシ基；などで置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等が挙げられる。

【0010】

かかるアルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)としては、例えば1,3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムクロライド、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリウムクロライド、1,2,3,4,5-ペンタメチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド、1,3-ジエチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-*n*-ブチルイミダゾリウムクロライド、1,2-ジメチル-3-*n*-ブチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-*n*-ペンチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル

ー3- n -ヘキシルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジメチル-2- n -プロピルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジメチル-2- n -ブチルイミダゾリウムクロライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ドデシルイミダゾリウムクロライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-エトシキシメチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドなどが挙げられる。これらは、例えば水や極性不活性溶媒等と錯体を形成していても良い。

【0011】

かかるアルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)は、例えば置換イミダゾール化合物とアルキルクロライドとの反応(例えば、Tetrahedron, 59, 2253(2003)参照。)等の公知の方法に準じて製造することができる。

【0012】

アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)とフッ化カリウムとをメタノール中で作用させることにより、式(2)で示されるフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩(以下、アルキル置換イミダゾリウム塩(2)と略記する。)が得られる。

【0013】

フッ化カリウムは市販のものをそのまま用いることができ、その使用量は特に制限されないが、通常は0.4~2モル倍程度用いれば本発明の目的が達成される。

【0014】

本発明で用いられるメタノールは、少量の水や他の有機溶媒を含んでいてもよく、通常はメタノール含量が90%以上程度のものをを用いる。その使用量は特に制限されないが、容積効率等を考慮すると、通常100重量倍以下程度である。

【0015】

反応温度があまり低いと反応が進行しにくく、また反応温度があまり高いと原料や生成物の分解等副反応が進行する恐れがあるため、実用的な反応温度は、通常-20~200℃程度の範囲である。

【0016】

アルキル置換イミダゾリウム塩(2)における x は、 $0 < x \leq 1$ の範囲の値であり、主にフッ化カリウムおよびメタノールの使用量、含水量ならびに反応温度などによって決まる。したがって、それらの反応条件は所望の x により適宜決めればよい。

【0017】

反応試剤の混合順は特に制限されず、例えば反応温度条件下のアルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)を含む溶液中にフッ化カリウムを添加してもよいし、その逆でもよい。また、両試剤および溶媒を同時に混合してから反応温度を調整してもよい。

【0018】

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。また、反応の進行は、例えばイオンクロマトグラフィー、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

【0019】

反応終了後は通常、イオン交換で生成した塩化カリウムが系中に析出するので、これを例えば、ろ過またはデカンテーション等の通常の方法を用いて除去した後、得られた溶液を濃縮処理することにより、アルキル置換イミダゾリウム塩(2)が得られる。濃縮処理の途中で、塩化カリウムおよび残存したフッ化カリウムが析出する場合には、それら無機塩を、上記した通常の方法により除去した後に、再度濃縮処理を行ってもよい。得られたアルキル置換イミダゾリウム塩(2)は、例えば晶析、カラムクロマトグラフィー等の手段によりさらに精製してもよい。

【0020】

かくして得られるアルキル置換イミダゾリウム塩(2)として、 $x=1$ の場合には、例えば1, 3-ジメチルイミダゾリウムフルオリド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムフルオリド、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムフルオリド、1, 2

, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2-ジメチル-3-n-ブチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-n-ペンチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-n-ヘキシルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-n-ブチルイミダゾリウムフルオライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ドデシルイミダゾリウムフルオライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムフルオライド、1-エトシキシメチル-3-メチルイミダゾリウムフルオライド、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムフルオライド等が挙げられる。

【0021】

また、 $0 < x < 1$ の場合には、フッ化物イオンと塩化物イオンとの混合アニオンと、例えば1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジエチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-プロピル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-ペンチル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-ヘキシル)イミダゾリウムカチオン、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジメチル-2-(n-プロピル)イミダゾリウムカチオン、1, 3-ジメチル-2-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオン、1-ドデシル-2-メチル-3-ドデシルイミダゾリウムカチオン、1-エトシキシメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-(n-ドデシル)-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムカチオン等のアルキル置換イミダゾリウムカチオンとからなる、フッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム混合塩が挙げられる。

【実施例】

【0022】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0023】

実施例1

3角フラスコに、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムクロライド1.75gとメタノール10g(含水率1重量%)を仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化カリウム460mgとメタノール10g(含水率1重量%)を仕込み、溶解させた後、2つのメタノール溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶をメタノール(含水率1重量%)で洗浄した。得られた濾液と洗液とを合一して濃縮した。濃縮オイルから析出した白色粉末をデカンテーションで除いた後、白色粉末を少量のメタノールで洗浄し、濾液と濃縮オイルとを合一した後に、再度濃縮して、無色オイル2.10gを得た。このオイルは、室温で放置すると結晶化した。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン61モル%、塩化物イオン39モル%の混合アニオンと1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオンとからなる塩で2/3モルのメタノールと4/3モルの水を含っていると同定された。イミダゾリウムカチオン基準での収率:100%。

【0024】

元素分析値: C:48.5、H:10.3、N:13.7、F:5.7、Cl:6.7
計算値: C:49.5、H:9.8、N:13.3、F:5.5、Cl:6.6

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO- d_6 , TMS基準): 0.90 (t, 3H)、1.23 (m, 2H)、1.78 (m, 2H)、3.10 (s, メタノールMe基)、3.90 (s, 3H)、4.22 (t, 2H)、7.85 (d, 2H)、8.5 (bs, 1H)

【0025】

実施例 2

3角フラスコに、1-メチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムクロライド8.20gとメタノール50g(含水率1重量%)を仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化カリウム1.4gとメタノール35g(含水率1重量%)を仕込み、溶解させた後、2つのメタノール溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶をメタノール(含水率1重量%)で洗浄した。得られた濾液と洗液とを合一して濃縮した。濃縮オイルから析出した白色粉末をデカンテーションで除いた後、白色粉末を少量のメタノールで洗浄し、濾洗液と濃縮オイルとを合一した後に、再度濃縮して、無色オイル9.61gを得た。このオイルは、室温で放置すると結晶化した。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン47モル%、塩化物イオン53モル%の混合アニオンと1-メチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムカチオンとからなる塩で2/3モルのメタノールと1モルの水を含有していると同定された。イミダゾリウムカチオン基準での収率: 100%。

【0026】

元素分析値: C: 49.5、H: 10.1、N: 14.0、F: 4.5、Cl: 9.6
計算値: C: 50.4、H: 9.6、N: 13.6、F: 4.3、Cl: 9.1
 $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO- d_6 , TMS基準): 0.90 (t, 3H)、1.23 (m, 2H)、1.78 (m, 2H)、3.10 (s, メタノールMe基)、3.90 (s, 3H)、4.21 (t, 2H)、7.90 (d, 2H)、8.5 (bs, 1H)

【0027】

参考例 (アルキル置換イミダゾリウムフルオライド(2)のフッ素化剤としての利用例)

還流冷却管を付した50mLフラスコに、実施例1で得た1-メチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムフルオライド430mgとベンジルクロライド127mgを仕込み、80℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー(内部標準法)にて分析したところ、主生成物はベンジルフルオライドであった。収率: 95%。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

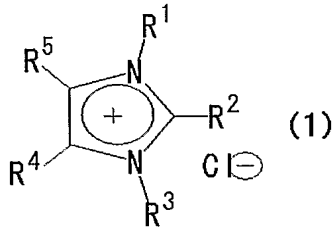
法を提供すること。

【解決手段】

アルキル置換イミダゾリウムフルオライドの工業的に有利な製造方

式 (1)

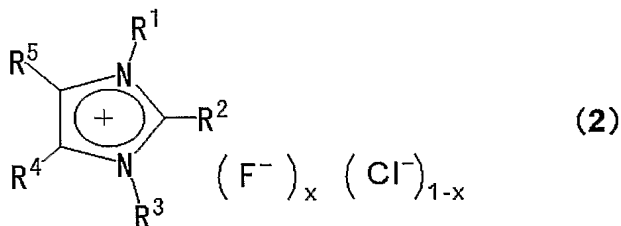
【化 1】



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す。)

で示されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化カリウムとをメタノール中で作用させることを特徴とする式 (2)

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は上記と同じ意味を表す。また、 $0 < x \leq 1$ である。)

で示されるフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩の製造方法。

【選択図】

なし

特願 2 0 0 4 - 1 8 2 1 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号
氏 名 住友化学株式会社